

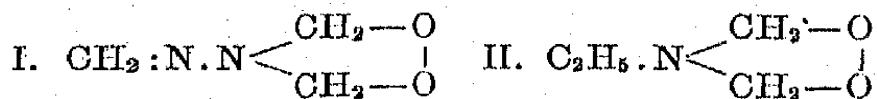
59. C. von Girsewald und H. Siegens: Über neue stickstoffhaltige Peroxydverbindungen des Formaldehyds.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft A.-G., Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1920.)

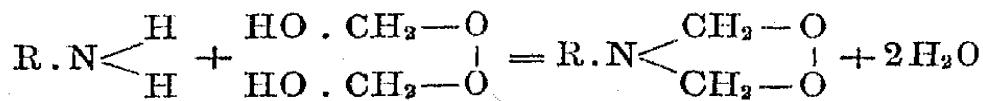
Legler¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Ammoniak auf Hexaoxymethylenperoxyd $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{O}_2 + 3 \text{aq.} \rightarrow$ nach Nef²⁾ — Diformalperoxydhydrat, $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ — Hexamethylen-triperoxyd-diamin $(\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{CH}_2)_3 \text{N}_2$, das v. Baeyer und Villiger³⁾ aus Formaldehyd, Ammoniumsulfat und 3-proz. Wasserstoffperoxyd und der eine von uns⁴⁾ aus Urotropin und Perhydrol dargestellt hatten. Vor einigen Jahren⁵⁾ gelang es uns, ein Kondensationsprodukt des Diformalperoxyd-hydrats mit Harnstoff herzustellen. Wir nannten es damals Tetramethylen-diperoxyd-dicarbamid, wiesen jedoch auf die Möglichkeit der halben Molekulargröße hin. Gleichzeitig stellten wir die Beschreibung anderer ähnlich konstituierter Peroxydverbindungen des Formaldehyds in Aussicht, konnten infolge des Krieges die diesbezüglichen Arbeiten jedoch erst jetzt abschließen.

Durch Einwirkung von Hydrazin-Sulfat auf Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd unter ganz bestimmten Bedingungen erhält man einen Körper, dem wir auf Grund von Analysen und Molekulargewichtsbestimmung die Konstitution eines Trimethylen-peroxyd-azins (I.) geben:



Die Einwirkung von Äthylamin auf Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd ergibt ein unbeständiges Öl, in welchem wir das Dimethylen-peroxyd-äthylamin (II.) vermuten.

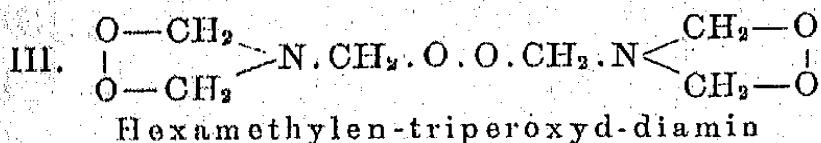
Wir glauben zur Annahme folgender allgemeinen Kondensationsreaktion zwischen Diformalperoxyd-hydrat und Stickstoffbasen berechtigt zu sein:



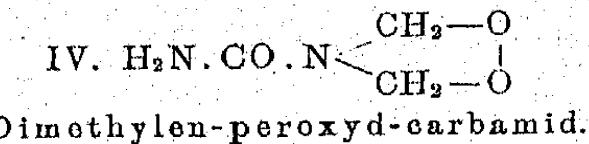
und erteilen daher nun dem Hexamethylen-triperoxyd-diamin und dem aus Harnstoff, Formaldehyd und Perhydrol erhaltenen Peroxyd folgende Formeln mit gleichem Fünfring:

¹⁾ B. 18, 3343 [1885]. ²⁾ A. 298, 292 und 328. ³⁾ B. 33, 2485 [1900].

⁴⁾ C. von Girsewald, B. 45, 2571 [1912]. ⁵⁾ B. 47, 2464 [1914].



und:



Der neue Fünfring wird durch Säuren mehr oder weniger leicht hydrolytisch unter Bildung von Formaldehyd, Wasserstoffperoxyd und Ammoniak bzw. dessen Derivaten gespalten. Die neuen Peroxyde sind in Wasser und mit Ausnahme des Dimethylen-peroxyd-äthylamins auch in den üblichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Wie alle Peroxyde sind sie reaktionsträge, ihr hohes Oxydationsvermögen tritt erst nach erfolgter hydrolytischer Spaltung hervor. Als Substitutionsprodukte des Wasserstoffperoxyds sind sie mehr oder weniger explosiv. Die Brisanz des Hexamethylen-triperoxyd-diamins besitzt jedoch keiner der nachfolgend beschriebenen Körper. Während das Dimethylen-peroxyd-carbamid sich jahrelang unzersetzt aufbewahren lässt, erleidet das Trimethylen-peroxyd-azin, ähnlich dem Hexamethylen-triperoxyd-diamin beim längeren Aufbewahren an der Luft Zersetzung. Das Dimethylen-peroxyd-äthylamin beginnt sich schon nach einigen Stunden zu zersetzen und verliert in einigen Tagen seinen aktiven Sauerstoff vollständig. Bei näherer Betrachtung scheint ein Zusammenhang zwischen der Basizität der Stickstoffbase und der Beständigkeit ihres Kondensationsproduktes mit Diformalperoxyd zu bestehen. Je stärker die Base, um so unbeständiger ist ihr Kondensationsprodukt.

Trimethylen-peroxyd-azin (I).

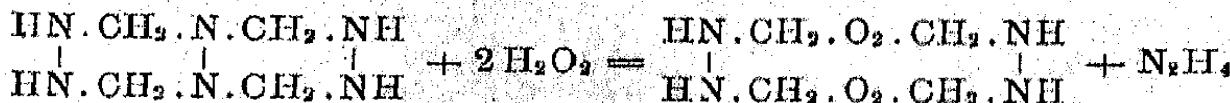
Hydrazin gibt mit Formaldehyd in Abhängigkeit von den Einwirkungsbedingungen drei verschiedene Kondensationsprodukte.

1. Amorphes, wasserunlösliches Formalazin, $[\text{CH}_2:\text{N}(\text{N}:\text{CH}_2)]_n$ ¹⁾,
2. Wasserlösliches Formalhydrazin, $[\text{CH}_2:\text{N}(\text{NH}_2)]_n$ ²⁾ und
3. Tetraformal-trisazin, $\text{N}_2\text{H}_2:[\text{CH}_2]_2:\text{N}_2:[\text{CH}_2]_2:\text{N}_2\text{H}_2$ ³⁾.

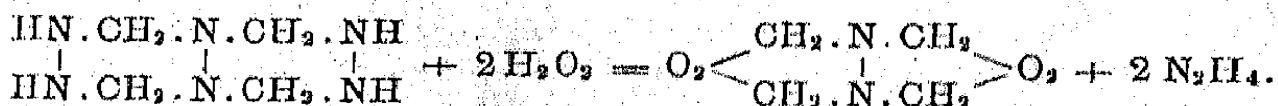
Wir wollten, ausgehend von der letzteren Verbindung, in gleicher Weise wie C. von Girsewald aus Urotropin und Wasserstoffperoxyd Hexamethylen-triperoxyd-diamin herstellte, ein neues Peroxyd nach einer der folgenden Gleichungen gewinnen:

¹⁾ Pulvermacher, B. 26, 2360 [1893]. ²⁾ Stollé, B. 40, 1505 [1907].

³⁾ K. A. Hofmann und Storm, B. 45, 1729 [1912].



oder



Zur Erleichterung der Hydrazin-Abspaltung aus Tetraformaltrisazin sollte Essigsäure dienen. Wir erhielten jedoch nur bei gleichzeitigem Zufügen von überschüssigem Formaldehyd ein Peroxyd, das aber keine der erwarteten obigen Zusammensetzungen hatte.

Eine Lösung von 1.4 g Tetraformaltrisazin in 16 cem 15-proz. Wasserstoffperoxyd wurde mit 4 cem konz. Essigsäure angesäuert und mit 10 cem Wasser und 5 cem Formalin (40 Vol.-Proz.) versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein krystallinischer Körper aus, welcher, trocken in die Flamme gehalten, lebhaft verpuffte und Peroxyd-Eigenschaften besaß.

Das Peroxyd fiel aus einer Lösung von Tetraformaltrisazin in 30-proz. Wasserstoffperoxyd nach Zusatz von Formalin auch ohne Essigsäure aus. Es war jedoch, aus Tetraformaltrisazin dargestellt, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, stets mit amorphem Formalazin verunreinigt. Vollständig rein erhielten wir den Körper aus Hydrazinsulfat, 3-proz. Wasserstoffperoxyd und Formalin bei Innehaltung folgender Vorschrift:

52 g Hydrazinsulfat wurden durch Erwärmen in 1.5 l 3-proz. Wasserstoffperoxyd gelöst und zu der 40—50° warmen Lösung ein Gemisch von 200 cem Formalin und 1 l 3-proz. Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Es begann schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung des krystallisierten Peroxyds. Nach 1/2 Stde. wurde von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und über Phosphorpentoxid im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 24.3 g. Aus der Mutterlauge krystallisierten bis zum nächsten Tag noch 4.7 g aus. Gesamtausbeute 29 g = 71% des angewandten Hydrazins.

Der neue Körper ist geruchlos, schwach gelb gefärbt, in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin kalt sehr schwer, in Chloroform, Nitrobenzol, Benzol etwas leichter löslich. Er kann bei Vermeidung von zu starkem Erwärmen aus Chloroform, Alkohol oder Toluol umkristallisiert werden.

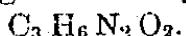
Verdünnte Mineralsäuren spalten das Peroxyd schon in der Kälte in Formaldehyd, Hydrazin bzw. Formalazin und Wasserstoffperoxyd und zwar leichter als Dimethylen-peroxyd-carbamid. Verdünnte Salzsäure (1.124) und Salpetersäure (1.2) lösen es, und eine Lösung von Titansulfat in 2-proz. Schwefelsäure wird schon nach einigen Minuten durch die Hydroperoxyd-Reaktion orange gefärbt. Dimethylen-peroxyd-carbamid gibt diese Reaktion erst nach mehreren Stunden und zwar nur ganz schwach.

Interessant ist das Verhalten des Körpers gegen Jodkalium. Er enthält neben der oxydierend wirkenden Peroxydgruppe, die reduzierend wirkenden Formaldehyd- und Hydrazin-Gruppen. Solange er jedoch nicht hydrolytisch gespalten ist, verhält er sich indifferent. Durch verd. Salpetersäure wird er hydrolysiert und scheidet dann aus Jodkalium Jod ab, das sich an ein Kondensationsprodukt des Formaldehyds mit Hydrazin anlagert und einen braunen, wasserunlöslichen Körper bildet. Dieser wird von Thiosulfat-Lösung farblos gelöst. Beim Erwärmen des gefällten Jodadditionsproduktes oxydiert das Jod Hydrazin zu Stickstoff, wobei Lösung eintritt. Der braune Körper ist vermutlich identisch mit dem Niederschlag, den man bei Zusatz von Jod-Jodkalium-Lösung zur wässrigen Lösung des Tetraformaltrisazins erhält. Das Jod ist darin nur sehr lose gebunden und wird schon durch Wasser teilweise abgespalten, weshalb die analytische Ermittlung seiner Zusammensetzung nicht möglich war.

Konz. Salzsäure entwickelt mit dem Peroxyd Chlor. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden durch den Körper beim Kochen unter Kupferoxydul-Abscheidung bzw. Silber-Spiegel-Bildung reduziert.

In die Flamme gehalten, verpufft der Körper mit geringer Rauchentwicklung. Eine kleine Probe, im einseitig zugeschmolzenen Capillarröhrchen rasch erhitzt, explodiert mit hellem Knall. Konz. Schwefelsäure verursacht Explosionen unter Feuererscheinung. Gegen Schlag ist der Körper nur wenig empfindlich. Es bedarf eines sehr kräftigen Hammerschlages, um eine Probe auf dem Amboß zur Detonation zu bringen.

Die Analyse des Körpers ergab die empirische Formel:



0.1096 g Sbst.: 0.1427 g CO_2 , 0.0607 g H_2O . — 0.1579 g Sbst.: 0.2046 g CO_2 , 0.0900 g H_2O . — 0.1180 g Sbst.: 27.5 cem N (15°, 754 mm). — 0.1045 g Sbst.: 24.1 cem N (15°, 757 mm).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 35.28, H 5.92, N 27.45.

Gef. » 35.51, 35.34, » 6.19, 6.38, » 27.40, 27.23.

Die störende Wirkung der reduzierenden Hydrazin- und Formaldehyd-Gruppen ließ die jodometrische Bestimmungsméthode des aktiven Sauerstoffs nicht zu. Aus demselben Grunde konnte auch die Titration mit Kaliumpermanganat dazu nicht verwendet werden. Es gelang jedoch auf folgende Art, den Beweis dafür zu erbringen, daß die Hälfte des Sauerstoffgehalts des Peroxyds aktiv ist. Es wurde die Menge des Stickstoffs gemessen, der sich beim Kochen der salpetersauren Lösung mit Jodkalium entwickelt. Die Berechnung des zur Oxydation der entsprechenden Menge Hydrazin nach der Formel

$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$ erforderlichen Sauerstoffs ergab die im Peroxyd enthaltene Menge aktiven Sauerstoffs¹⁾. Zur Überprüfung der Methode wurde in gleicher Weise der aktive Sauerstoff einer gemessenen Menge Wasserstoffperoxyds in Gegenwart von Tetraformaltrisazin bestimmt.

0.1372 g Sbst.: 15.3 ccm N (14°, 760 mm).

$C_8H_6N_2O_2$ akt. Ber. Oakt. 8.70. Gef. Oakt. 8.77.

25 ccm einer Wasserstoffperoxyd-Lösung gaben 24.5 ccm N (13°, 760 mm) statt 25.7 ccm.

Durch Kochen der schwefelsauren Lösung des Peroxyds mit Kaliumpermanganat wurden von den 27.45 % Stickstoff 24.94 bzw. 25.66 % in molekularer Form erhalten.

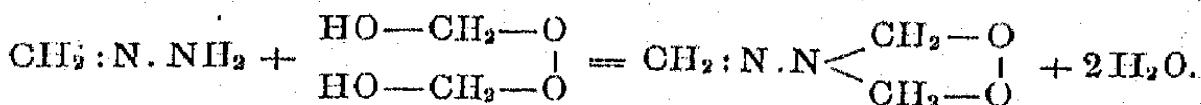
Obwohl der neue Körper in allen üblichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich ist, gelang es auf kryoskopischem Wege, sein Molekulargewicht zu bestimmen. Als Lösungsmittel wurde Nitro-benzol benutzt.

0.0188 g Sbst., in 23.08 g $C_6H_5NO_2$: 0.067° Depression.

0.0580 » » 23.08 » » : 0.166° »

Mol.-Gew. für $C_8H_6N_2O_2$. Ber. 102.1. Gef. 96.4, 107.4.

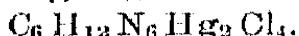
Auf Grund der vorstehenden Untersuchungen ergibt sich für das neue Peroxyd die Konstitution eines Trimethylen-peroxyd-azins (I.), das als Kondensationsprodukt von Disormalperoxyd-hydrat mit dem Formalhydrazin von Stollé aufgefaßt werden kann:



Aus der salpetersauren Lösung des Körpers fallen überschüssiges Silbernitrat und Quecksilberchlorid weiße, amorphe Körper. Der Silberkörper ist sehr unbeständig und färbt sich, wenn er vollständig neutral gewaschen ist, schon beim Trocknen an der Luft dunkelbraun und allmählich schwarz infolge von Silberausscheidung. Seine Suspension im Wasser gibt beim Kochen im Reagensglas einen sehr schönen Silberspiegel.

Der Quecksilberkörper ist beständiger. Gewaschen und getrocknet ergab er bei der Analyse die folgenden Werte:

0.3546 g Sbst.: 0.1326 g CO_2 , 0.0559 g H_2O . — 0.3383 g Sbst.: 33.8 ccm N (21°, 760 mm). — 0.4044 g Sbst.: 40.3 ccm N (20°, 760 mm). — 0.3268 g Sbst.: 0.2177 g $HgCl$. — 0.3771 g Sbst.: 0.3028 g $AgCl$.



Ber. C 10.14, H 1.70, N 11.84, Hg 56.85, Cl 19.97.

Gef. » 10.20, » 1.76, » 11.68, 11.69, » 56.60, » 19.87.

¹⁾ Die Versuchsanordnung ist in der Dissertation von Hans Siegens: »Beiträge zur Kenntnis der Aldehyd- und Keton-peroxyd-Verbindungen«, Techn. Hochschule zu Berlin, beschrieben.

Der Körper ist somit ein Additionsprodukt des Pulvermacherschen Formalazins $[\text{CH}_2:\text{N}_2:\text{CH}_2]_n$ mit Quecksilberchlorid der Formel:



und ein Analoges des von Stollé¹⁾ erhaltenen Kondensationsproduktes zwischen Formalhydrazin $(\text{CH}_2:\text{N}_2\text{H}_2)_n$ und Silbernitrat der Formel: $(\text{CH}_2:\text{N}_2\text{H}_2)_n \cdot 2\text{AgNO}_3$.

Dimethylen-peroxyd-äthylamin (II.).

Bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Formaldehyd und Äthylamin erhielten wir ein zähflüssiges, farbloses Öl mit Peroxyd-Eigenschaften. Es entstand jedoch nur bei Innehaltung bestimmter Bedingungen. Es mußte die katalytisch zersetzende Wirkung des alkalischen Äthylamins auf Wasserstoffperoxyd durch Neutralisation verhindert werden. Zu stark durfte dabei jedoch nicht angesäuert werden, da das Peroxyd durch Säuren leicht hydrolysiert wird. Auch mußte gut gekühlt und wegen der großen Reaktionswärme nur mit kleinen Mengen und mäßig konzentriert gearbeitet werden. Folgendes Verfahren gab die besten Resultate:

Die Mischung von 6.75 cem (ca. $\frac{1}{20}$ Mol) 33-proz. Äthylamin und 15 cem (ca. $\frac{1}{10}$ Mol) 40-proz. Formaldehyd wurde mit ca. 2.5 cem Eisessig eben angesäuert und bei guter Eiskühlung mit 7 cem gut gekühltem Perhydrol versetzt. Die Flüssigkeit trübe sich sehr stark milchig; nach einiger Zeit, besonders leicht bei weiterem Zusatz von 1—2 Tropfen Essigsäure (größere Mengen davon sind schädlich), wurde die Flüssigkeit klar, und das ausgeschiedene Öl setzte sich am Boden des Gefäßes in Form eines ca. 1 cem großen Tropfens ab. Derselbe wurde mit Wasser durch Schütteln und Dekantieren gewaschen, in Äther und Alkohol aufgenommen, mit Wasser wieder ausgefällt und gewaschen und über Phosphorpentoxid im evakuierten, kalt gestellten Exsiccator getrocknet, bis die zuerst milchige Flüssigkeit vollständig wasserklar wurde.

Das gereinigte Peroxyd stellt ein zähflüssiges, farbloses, neutrales, wasserunlösliches Öl dar. Frisch bereitet, riecht es schwach nach Chlorkalk, infolge seiner leichten Zersetzung nach kurzer Zeit jedoch nach Formaldehyd und Äthylamin und nach einigen Tagen nach Heringsslake. Ein Tropfen des Öles, am Glasstab in die Flamme gehalten, verpufft lebhaft unter Aussendung langer, spitzer Flammen.

Eine neutrale Jodkalium-Lösung wirkt auf das Öl nicht ein. Es ist somit kein Hydroperoxyd. Verdünnte Säuren wirken hydrolytisch spaltend und lösend ein. Die so erhaltenen Lösungen geben mit Jodkalium Jodabscheidung. Titansulfat in 2-proz. Schwefelsäure wird durch das Öl sofort orange gefärbt. Gegen Alkalien ist der Körper

¹⁾ l. c.

beständiger. Er wird erst durch stärker konz. Alkalien oder beim Kochen unter Amin-Entwicklung zersetzt.

Das Öl lässt sich nicht aufbewahren, schon nach einigen Stunden zersetzt es sich. Nach einigen Tagen wird es dünnflüssig, schwach gelb, riecht dann stark nach Heringsslake und besitzt keinen aktiven Sauerstoff mehr. Diese leichte Zersetzung ist auch daran Schuld, daß wir keine übereinstimmenden Analysenresultate erhielten.

0.0801 g Sbst.: 0.1482 g CO_2 , 0.0668 g H_2O . — 0.1548 g Sbst.: 0.2698 g CO_2 , 0.1304 g H_2O . — 0.1100 g Sbst.: 11.37 cem 0.1-n. NH_3 . — 0.1113 g Sbst.: 10.61 cem 0.1-n. NH_3 .

$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$. Ber. C 46.57, H 8.89, N 13.58.

Gef. » 48.76, 47.54, » 9.83, 9.21, » 14.37, 13.58.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurde die Substanz im Kölbenchen am Rückflußkühler mit Salzsäure und Jodkalium zersetzt, das freigegebene Jod mit Thiosulfat titriert, hierauf alkalisch gemacht, und der Amin-Stickstoff durch Destillation mit 0.1-n. Salzsäure und Titration der überschüssigen Säure bestimmt.

0.1091 g Sbst.: 19.41 cem 0.1-n. Jod, 9.56 cem 0.1-n. HCl. — 0.1589 g Sbst.: 27.95 cem 0.1-n. Jod, 13.89 cem 0.1-n. HCl.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ Oakt. Ber. N 13.58, Oakt 15.53.

Gef. » 11.80, 12.24, » 14.24, 14.07.

Oakt: N = 1 : 0.99.

Durch direkte Zersetzung und Destillation mit Lauge, und gleichzeitige gesonderte Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurden ähnliche Werte erhalten:

0.2154 g Sbst.: 18.15 cem 0.1-n. HCl. — 0.1950 g Sbst.: 32.27 cem 0.1-n. Jod.

Gef. N 11.80, Oakt 13.24.

Oakt: N = 1 : 1.02.

0.1051 g Sbst.: 9.50 cem 0.1-n. HCl. — 0.1034 g Sbst.: 17.80 cem 0.1-n. Jod.

Gef. N 12.67, Oakt 13.77.

Oakt: N = 1 : 1.05.

Obzwar es uns nicht gelungen ist, analysenreine Substanzen zu erhalten, lassen die gefundenen Werte, besonders das Verhältnis von aktivem Sauerstoff zu Amin-Stickstoff und die Analogie mit dem Dimethylen-peroxyd-carbamid und dem Trimethylen-peroxyd-azin, mit ziemlicher Sicherheit auf die Formel II für die reine Substanz schließen.